

008317878

WPI Acc No: 1990-204879/199027

**Polyurethane urea resins used for prepn. of paints etc. - contg. polysiloxane(s) as side chain and polar gps. in main chain**

Patent Assignee: HITACHI MAXELL KK (HITM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2135210	A	19900524	JP 88289752	A	19881116	199027 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88289752 A 19881116

Abstract (Basic): JP 2135210 A

Polyurethane urea (PUU) resins contg. polysiloxanes as side chain and contg. gps. in main chain are new. Polysiloxane side chain is pref. segment derived from one end diol polydimethylsiloxane (PDMS). Polar gps. are carboxylic acids, sulphonic acid, phosphoric acid, tert. amines and their salts and OH gp. The PUU resins pref. have a mol.wt. of 5,000-200,000. The amt. of polysiloxane chain introduced is pref. 0.1-50 wt.%. The amt. of polar gps. introduced into main chain is pref. 0.005-5 mmols/g. The PUU resins are prepd. by heating and stirring (a) one end diol polysiloxanes, (b) chain extenders, (c) polyols (both ends OH) and (d) organic diisocyanates under the condition that (a) and/or (d) contain polar gps.

USE/ADVANTAGE - The PUU resins are used for prepn. of paints and coating agents for mouldings, metal prods., leather prods. The resins have good lubricity, water repellance, peeling strength and grain dispersibility. (4pp Dwg.No.0/0)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-135210

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)5月24日  
 C 08 G 18/38 NDQ 7602-4 J  
 18/61 NEM 7602-4 J  
 // C 09 D 175/00 PHN 7602-4 J  
 PHP 7602-4 J  
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタンウレア樹脂

⑯ 特 願 昭63-289752

⑰ 出 願 昭63(1988)11月16日

⑱ 発 明 者 河 野 研 二 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
 内  
 ⑱ 発 明 者 東 宏 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
 内  
 ⑱ 発 明 者 石 田 雅 宏 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
 内  
 ⑱ 発 明 者 宮 田 一 司 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
 内  
 ⑲ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

## 明 細 書

## (従来の技術)

## 1. 発明の名称

ポリウレタンウレア樹脂

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリシロキサンを側鎖として有し、かつ極性基を主鎖中に有することを特徴とするポリウレタンウレア樹脂。

(2) ポリシロキサン側鎖が片末端ジオールポリジメチルシロキサンに基づくセグメントであることを特徴とする請求項(1)記載のポリウレタンウレア樹脂。

(3) 主鎖中の極性基がカルボン酸、スルホン酸、リン酸、3級アミンこれらの塩および水酸基であることを特徴とする請求項(1)記載のポリウレタンウレア樹脂。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はポリウレタンウレア樹脂に係わり、さらに詳しくは、その塗料およびコーティング用樹脂としての収量に関する。

ポリウレタンウレア樹脂は優れた機械特性を有するため、各種塗料、コーティング等に広く用いられている。しかしながら得られた塗膜の潤滑性、親水性、基材からの剥離強度、塗料製造時の添加粒子の分散性等に不十分な点があった。潤滑性、親水性不足の欠点を補うため、潤滑性、親水性に優れたポリシロキサン<sup>セ</sup>を添加してコーティングすることが行われているが、樹脂との親和性がほとんどないため時間が経つにつれ、塗膜から除去されやすく、効果の持続性が不十分であった。

また剥離強度、分散性向上のためポリウレタンウレア分子の主鎖中に極性官能基を導入することが行われているが、潤滑性の低下、親水性の増加という問題が逆に生じた。

## (発明が解決しようとする問題点)

この発明は、上記従来製品が持っていた塗料およびコーティング材としての欠点を解決し、以てそれ自体で潤滑性、親水性、剥離強度、添加粒子の分散性に優れた性能を示すポリウレタンウレ

ア樹脂を提供することを目的とする。

〔問題を解決するための手段〕

上記欠点を解決するため鋭意検討を重ねた結果、塗膜に潤滑性、親水性を付与するには、ポリシロキサン鎖を側鎖の形で、また剥離強度、分散性を向上させるためには極性基をポリウレタンウレア分子中に導入するのが最も効果的であることを見出した。

ポリシロキサン鎖はポリウレタンウレア樹脂とは性質が全く異なるため、ポリウレタンウレア分子の同じ主鎖中にランダムに導入すると、ポリシロキサンの示す性質とポリウレタンウレア分子の示す性質の中間的な性質になってしまい、それぞれの優れた特性は有効に発現されない。

ポリシロキサンを側鎖の形で導入すると、この鎖の自由度が大きく、しかもポリウレタンウレア主鎖と相溶しにくく表面自由エネルギーも低いため、塗膜化した場合に塗膜表面に凝縮される。従って、ポリウレタンウレア樹脂の機械特性を大きく低下させず表面に潤滑性、親水性を付与し、し

が十分に発現できず、一万それ以上の量になるとポリウレタンウレア分子の持つ特性が発現できなくなる。

ポリウレタンウレア分子の主鎖中に導入する極性基としては、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、3級アミン、これらの塩および水酸基等を用いることができる。その導入量は0.005～5mmol/gが好ましく、それ以下では剥離強度、分散性の改善がほとんど認められず、それ以上になると潤滑性、親水性の低下が認められる。

本発明のポリウレタンウレア樹脂の合成法は特に限定されず、いかなる方法を用いてもよい。工業的に可能な合成法は例えば以下の方法がある。

(a)片末端ジオールポリシロキサン

(b)鎖延長剤

(c)ポリエステル、ポリエーテル等のポリオール

(両末端OH)

(d)有機ジイソシアネート

(a)または/および(d)に極性基を導入したものを、(a)～(d)の混合物を加熱攪拌することにより

かもポリウレタンウレア分子に直接結合しているため、塗膜中から除去されることもないので、この効果が持続するといった特性が得られる。

一万極性基は分子中に数個程度導入すれば、実用上十分な剥離強度、添加粒子の分散性が得られることがわかった。

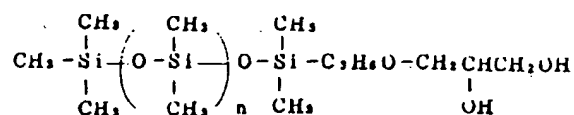
本発明のポリウレタンウレア樹脂の分子量は5,000～200,000が好ましい。それ以下では強い製品が得られず、それ以上では溶液にした場合の粘度が高く作業性が悪い。

ポリシロキサン鎖は取り扱いやすさ、コストの点からポリジメチルシロキサンが好ましく、その部分の分子量は300～50,000が好ましい。それ以下の分子量では側鎖中に導入してもその持つ性質が発現できず、それ以上の分子量となるとポリシロキサン鎖の自由度が低下し、塗膜表面への凝縮がうまく行かなくなるためか塗膜の機械特性が低下する。

ポリシロキサン鎖の導入量は0.1～50重量%が好ましく、それ以下ではポリシロキサンの性質

が低減できる。各比率は必要に応じて調節し、(b)は用いても用いなくてもよい。

(a)の片末端ジオールポリシロキサンとしては例えば次の構造のものを用いる。



(b)の鎖延長剤としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール、エチレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン、水等の極性基を持たないもの、2,2-ジメチロールプロピオン酸、ビス(4-ヒドロキシブチル)-5-スルホイソフタル酸ナトリウム、D-グリセリン酸ナトリウム、N-メチルジエタノールアミン等の極性基を持つものを用いることもできる。

(c)のポリオールとしては、(b)に示したジオールとアジピン酸、フタル酸、セバシン酸等のジカルボン酸との縮合によって得られるポリエステルジオール、ポリエチレングリコール、ポリブチレ

ングリコール等のポリエーテルジオール、ポリε-カプロラクトン等のポリラクトンジオール、ポリ1, 6-ヘキサノカーボネート等のポリカーボネートジオール等がある。

(d)の有価ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等がある。

本発明のポリウレタンウレア樹脂を塗料またはコーティング材として用いる場合には、単独あるいは他の添加物と混合物の形ででも使用できる。例えば、各種色材、金属粉、顔料、安定剤等の添加物、他の樹脂、架橋剤等を必要に応じて混合する。本発明のポリウレタンウレア樹脂の架橋には、ポリイソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤等を用いることができる。

本発明のポリウレタンウレア樹脂は、優れた耐溶性、親水性、耐摩強度、粒子分散性を有するため、各種塗料、コーティング等への応用が可能である。例えばゴム、プラスチック、ウレタンフ

ォームなどの成形品、木工品、金属製品、皮革製品、各種建材等の塗料、コーティング等に応用できる。また電磁波吸収塗料、磁性塗料等への応用も可能である。

#### (実施例)

##### 実施例 1

ポリウレタンウレア樹脂-1の合成

片末端ジオールポリジメチルシロキサン(チッソ社製サイラプレーンFMD421, Mn=5,000)

4.5部

2, 2-ジメチロールプロピオン酸 4.5部

1, 4-ブタンジオール 5.2部

ポリブチレンアジベートジオール(Mn=1,000) 100部

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 50部

オクチル酸スズ 0.05部

テトラヒドロフラン 250部

の組成物を80℃で攪拌し、十分、分子数が上るまで反応させる。反応後テトラヒドロフランで

20重量%に希釈し、ポリウレタンウレア樹脂-1溶液を得た。得られた樹脂の数平均分子量はGPC測定によるポリスチレン換算で $4.4 \times 10^4$ であった。

##### 実施例 2

ポリウレタンウレア樹脂-2の合成

実施例1の2, 2-ジメチロールプロピオン酸4.5部をN-メチルジエタノールアミン4.0部に代えた以外は実施例1と同様にしてポリウレタンウレア樹脂-2を得た。

得られた樹脂の数平均分子量は $4.6 \times 10^4$ であった。

##### 比較例 1

ポリウレタンウレア樹脂-3の合成

実施例1のポリウレタンウレア樹脂の合成において、片末端ジオールポリジメチロールシロキサンを用いず、テトラヒドロフランの使用量を200部にした以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンウレア樹脂-3を合成した。得られた樹脂の数平均分子量は $4.3 \times 10^4$ であった。

##### 比較例 2

ポリウレタンウレア樹脂-4の合成

実施例のポリウレタンウレア樹脂の合成において、2, 2-ジメチロールプロピオン酸を用いず、1, 4-ブタンジオールの使用量を8.2部に変えた以外は、実施例1と同様にして、ポリウレタンウレア樹脂-4を合成した。得られた樹脂の数平均分子量は $4.4 \times 10^4$ であった。

##### 比較例 3

ポリウレタンウレア樹脂-5の合成

実施例1のポリウレタンウレア樹脂の合成において、片末端ジオールポリジメチルシロキサン、2, 2-ジメチロールプロピオン酸を用いず、1, 4-ブタンジオールの使用量を8.2部、テトラヒドロフランの使用量を200部に変えた以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンウレア樹脂を合成した。得られた樹脂の数平均分子量は $4.2 \times 10^4$ であった。

上記各実施例、比較例で得たポリウレタンウレア樹脂溶液を用いて、下記の点について評価した。

(a) 潤滑性：樹脂溶液を20 $\mu$ mポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み20 $\mu$ mになるように塗布、乾燥し、コーティングフィルムを得た。このフィルムを5mm幅に裁断し摺動試験機により動摩擦係数を求めた。

(b) 親水性：(a)のコーティングフィルム表面の水に対する接触角を液滴法により求めた。

(c) 剥離性：(a)のコーティングフィルムのコーティング上にセロハンテープを貼り、セロハンテープを迅速に剥離した場合のコーティングの剥離状態で評価した。全く剥離しない場合をA、セロハンテープの貼付面を含む広範囲にわたって剥離した場合をC、その中間の状態の場合をBとして示した。

(d) 粒子の分散性：樹脂溶液100部に $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子80部、ナトラヒドロフラン120部を加えてボールミルにて96時間混合分散して磁性塗料を調製した。次にこの磁性塗料を厚み60 $\mu$ mに塗布、乾燥し磁性フィルムを得た。このフィルムを目視および光学顕微鏡により分散性を観察した。

光沢があり、顕微鏡で観察しても均一なものを

A、光沢がなく顕微鏡で観察すると凹凸が多く認められるものをC、その中間のものをBとして示した。

以上の評価の結果を下表に示した。

	摩擦係数	接触角	剥離性	分散性
実施例1	0.30	102°	A	B
実施例2	0.28	101°	A	A
比較例1	測定不能	71°	A	A
比較例2	0.28	105°	C	C
比較例3	0.67	78°	C	C

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明のポリシロキサンを調剤として有し、かつ活性基を主鎖中に有するポリウレタンウレア樹脂は、従来品に比べ潤滑性、親水性、剥離強度、粒子分散性に優れた効果を示すことがあきらかである。

出願人 日立マクセル株式会社

代表者 永 井 厚